

明 細 書

アルカリ電池

技術分野

本発明は、正極活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有するアルカリ電池に関し、特に、ニッケル乾電池、ニッケルマンガン乾電池のようなアルカリ乾電池に関する。

背景技術

アルカリ電池、特に、放電スタート型のアルカリ電池やアルカリ一次電池は、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して円筒状の正極合剤ペレットを配置し、その中央にセパレータを介してゲル状の亜鉛負極を配置したインサイドアウト型の構造を有する。

近年のデジタル機器の普及に伴い、これらの電池が使用される機器の負荷電力は次第に大きくなっている。このため、強負荷放電性能に優れた電池が要望されてきている。

強負荷放電特性に優れたアルカリ電池を得るために、例えば、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合することが提案されている（特開昭57-72266号公報参照）。また、近年、このような電池が実用化に到っている。

アルカリ電池に用いられるオキシ水酸化ニッケルは、例えば、球状ないしは鶏卵状の水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウム水溶液等の酸化剤で酸化することにより得られる。このような酸化反応において、原料の球状水酸化ニッケルとしては、嵩密度（タッブ密度）の大きい β 型の水酸化ニッケルが用いられる。 β 型の水酸化ニッケルを酸化すること

により、 β 型を主構造とした球状オキシ水酸化ニッケルが生成される。こうして得られたタップ密度の大きい β 型を主構造とする球状オキシ水酸化ニッケルは、正極内に高密度で充填することができる。

また、アルカリ蓄電池において、高温充電特性を改善するために、結晶性が適度に制御された球状水酸化ニッケルが用いられている。このような球状水酸化ニッケルを原料として用いることにより、酸化数の高い、つまり放電容量の高い球状オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

最近のデジタル機器のさらなる高機能化により、アルカリ電池には、一層の放電特性の改善が要望されている。特に、上記オキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池においては、(1) デジタル機器特有のパルス放電に対応するために強負荷放電特性を改善すること、(2) 機器の消費電力の増大に対応するために容量を向上させること等が要望されている。

前者の要望に対し、コバルト酸化物やオキシ水酸化コバルトなどで被覆されたオキシ水酸化ニッケルを用いることが提案されている（特開 2002-338252 号公報および特開 2003-17079 号公報参照）。このようなオキシ水酸化ニッケルを用いることにより、強負荷放電特性が向上するだけでなく、容量も向上する。

後者の要望に対し、正極合剤に含有されるオキシ水酸化ニッケル材料自体を改善する検討がなされている。例えば、 β 型オキシ水酸化ニッケルの結晶間にアルカリ金属イオンを含有させて、容量の向上を図ることが提案されている（特開 2001-325954 号公報参照）。

また、正極にオキシ水酸化ニッケルを含有するアルカリ電池のエネルギー密度を高めるために、水酸化ニッケルを化学酸化するときの条件を強くして、オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの酸化数を高めることが考えられる。

しかし、単純に、酸化反応に用いられる酸化剤の濃度や添加量を増加したり、雰囲気温度を高くしたりなどして、化学酸化の条件を強めると、 β 型構造を有する結晶子が微細化して、オキシ水酸化ニッケルの結晶性が低下する。

結晶性の低い β -オキシ水酸化ニッケルには、一種の欠陥である結晶子界面が多く存在する。また、このようなオキシ水酸化ニッケルは不活性で放電反応に寄与しない γ 型構造の結晶を局所的に含む。そのため、見かけ上のニッケルの平均価数が高くても、十分な放電容量を得ることができない。このように、単にオキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数だけを高めるのみでは、アルカリ電池のエネルギー密度を高めることはできない。

そこで、本発明は、オキシ水酸化ニッケルの物性を適正化することにより、優れた強負荷放電特性を有するとともに、エネルギー密度を向上させたアルカリ電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、正極活物質からなる正極、負極活物質からなる負極、正極と負極との間に配置されたセパレータ、ならびに電解液からなるアルカリ電池に関する。上記正極活物質は、 β 型構造の結晶からなる球状オキシ水酸化ニッケルを含む。ここで、球状オキシ水酸化ニッケルのCuをターゲットとする粉末X線回折プロファイルにおいて、(0 0 1)面による回折ピークPの半値幅Wは 0.6° 以下である。半値幅Wに対する前記ピークPの高さHの比： H/W は、10000以上である。球状オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数は2.95以上である。なお、回折ピークの半値幅は、回折ピーク高さの極値の半分の値をとるピーク中の 2θ の差で定義される。ピーク高さは、通常カウント/秒

(cps) で表される。

上記アルカリ電池において、球状オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数は、3 以上であることが好ましい。

上記アルカリ電池において、球状オキシ水酸化ニッケルはコバルト酸化物を担持しており、コバルト酸化物に含まれるコバルトの平均価数が 3 よりも大きいことが好ましい。

上記アルカリ電池において、球状オキシ水酸化ニッケルに担持されるコバルト酸化物の量は、球状オキシ水酸化ニッケル 100 重量部あたり 0.5 ～ 15 重量部であることが好ましい。

上記アルカリ電池において、正極は、亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物、およびチタン酸化物よりなる群から選択される少なくとも 1 種を添加剤としてさらに含有することが好ましい。

上記アルカリ電池において、正極は、球状オキシ水酸化ニッケル 100 重量部あたり、0.1 ～ 10 重量部の上記添加剤を含むことが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施形態にかかるアルカリ電池の一部を切り欠いた正面図である。

図 2 は、本発明の実施例で用いたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 2 の粉末 X 線回折プロファイルである。

図 3 は、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 2 の粉末 X 線プロファイル (A) および固溶体粒子 26 の粉末 X 線回折プロファイル (B) の低角度領域の拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のアルカリ電池の一例について、図 1 を参照しながら説明する。

図 1 のアルカリ電池は、正極合剤 2、ゲル状負極 3、正極合剤 2 とゲル状負極 3 の間に配置されたセパレータ 4、および電解液（図示せず）からなる発電要素、ならびにこの発電要素を収容した正極ケース 1 からなる。

正極ケース 1 は、正極端子を兼ね、底部中央に凹部を有する有底円筒形をしている。正極ケース 1 の内側には、中空円筒状の正極合剤 2 が、正極ケース 1 と接するように配置される。正極ケース 1 と正極合剤 2 との間には、黒鉛塗装膜 10 が形成されている。

正極合剤 2 の内側には、セパレータ 4 を介して、ゲル状負極 3 が配置されている。また、ゲル状負極 3 と電池ケース 1 とは、絶縁キャップ 9 によって絶縁されている。

ゲル状負極 3 には、負極集電体 6 が差し込まれている。負極集電体 6 は、封口板 5 および負極端子を兼ねる底板 7 と一体化されている。電池ケース 1 の開口部は、電池ケース 1 の開口端部を、封口板 5 を介して、底板 7 の周縁部にかしめつけることにより封口されている。また、正極ケース 1 の外表面は、外装ラベル 8 で被覆されている。

上記電解液は、正極合剤 2 とセパレータ 4 とを湿潤させるために用いられる。この電解液としては、当該分野で公知のものをを用いることができる。一例として、水酸化カリウムを 40 重量%含む水溶液が挙げられる。

上記ゲル状負極 3 としては、当該分野で公知のものをを用いることができる。例えば、このようなゲル状負極としては、ゲル化剤であるポリアクリル酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質である亜鉛粉末からなるもの等が挙げられる。なお、ゲル状負極に用いられるアルカリ電解液は、上記電解液と同様でも異なってもよい。

本発明において、正極合剤 2 は、オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンをからなる。

次に、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルについて説明する。

本発明において、正極活物質として用いられる球状オキシ水酸化ニッケルは、 β 型構造の結晶からなる。この球状オキシ水酸化ニッケルの粉末 X 線回折プロファイルにおいて、(0 0 1) 面による回折ピークの半値幅は、 0.6° 以下であり、前記半値幅に対する (0 0 1) 面による回折ピークのピーク高さの比 ($(\text{ピーク高さ}) / (\text{半値幅})$) は、10000 以上である。

半値幅が 0.6° 以下であり、 $(\text{ピーク高さ}) / (\text{半値幅})$ が 10000 以上であるような結晶性が高い球状オキシ水酸化ニッケルでは、放電時において、ニッケル種の還元反応が円滑に進行する。つまり、上記のような特性値を有することにより、正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケルの利用率が向上することになる。さらに、このようなオキシ水酸化ニッケルを含む電池の強負荷放電特性をも向上することが可能となる。

一方、半値幅が 0.6° より大きい場合、オキシ水酸化ニッケル中に多くの欠陥が含まれ、また、局所的に不活性な構造 (γ 型構造) が存在することになる。このような場合、十分な放電容量を得るのが困難となる。

また、 $(\text{ピーク高さ}) / (\text{半値幅})$ が 10000 より小さい場合にも、上記半値幅が 0.6° より大きい場合と同様に、十分な放電容量を得ることが困難となる。

さらに、球状オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均酸化数 (以下、平均価数ともいう) は、2.95 以上である。また、この平均価数は、好ましくは 3 以上、3.05 以下である。

オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルが、2.95以上の平均価数を有することにより、その価数に見合うだけの十分に高容量の電池を得ることができる。一方、平均価数が2.95未満であると容量不足になる。

以上のように、本発明に用いられる球状オキシ水酸化ニッケルにおいては、ニッケルの平均価数が高く、また、ニッケルの還元反応が円滑に行われる。このような球状オキシ水酸化ニッケルを用いることにより、アルカリ電池のエネルギー密度を向上させ、また、その強負荷放電特性を優れたものとすることができる。

上記球状オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、タップ密度(500回)は $2.2 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが好ましい。平均粒径およびタップ密度がこのような範囲にあることにより、球状オキシ水酸化ニッケルの充填密度を高めることができる。

上記球状オキシ水酸化ニッケルは、コバルトの平均価数が3.0よりも大きいコバルト酸化物を担持していてもよい。また、コバルトの平均価数は、3.1以上、3.6以下であることが好ましい。

コバルトの平均価数が3よりも大きいコバルト酸化物は、電子伝導度が非常に高い。このため、上記球状オキシ水酸化ニッケルが上記コバルト酸化物を担持することにより、球状オキシ水酸化ニッケルの集電性を向上することが可能となる。このようなコバルト酸化物を担持するオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いることにより、さらに高容量(高利用率)で、かつ強負荷放電特性に優れた電池を得ることが可能となる。また、価数が3.1以上のコバルト酸化物は、電池保存時の化学的な安定性が高い。このため、高温で保存した後でも、高い信頼性を有する電池を得ることが可能となる。

一方、コバルトの平均価数が3.6を超えるコバルト酸化物は、作製

することが困難である。

また、上記球状オキシ水酸化ニッケルに担持されるコバルト酸化物の量は、球状オキシ水酸化ニッケル100重量部あたり0.5～15重量部であることが好ましく、1～5重量部であることがさらに好ましい。担持量を前記範囲とすることにより、球状オキシ水酸化ニッケルがコバルト酸化物を担持する効果を十分に発現させることができる。つまり、球状オキシ水酸化ニッケルの利用率の向上と、強負荷放電時の放電分極の低減を十分に発揮することができる。さらには、担持量が前記範囲であれば、コバルト酸化物を担持することによりオキシ水酸化ニッケルの体積が増加したとしても、その体積増加以上に、オキシ水酸化ニッケルの利用率が高められる。このため、オキシ水酸化ニッケルの体積エネルギー密度を大きくすることができる。従って、このようなオキシ水酸化ニッケルを用いることにより、アルカリ電池を、特に高容量でかつ強負荷放電特性に優れたものとすることができる。

また、上記アルカリ電池の正極は、亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物、およびチタン酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を添加剤として含むことが好ましい。これらの添加剤は、オキシ水酸化ニッケルの酸素発生過電圧を高めることができる。このため、オキシ水酸化ニッケルの自己分解反応を抑制することができる。従って、正極が上記のような添加剤を含むことにより、電池を高温下で長期保存した場合の、容量低下および漏液現象を抑制することが可能となる。つまり、このような添加剤を正極に添加することにより、アルカリ電池の信頼性を大幅に向上することが可能となる。

上記添加剤の添加量は、球状オキシ水酸化ニッケル100重量部あたり、0.1～10重量部であることが好ましく、0.5～3重量部であることがさらに好ましい。添加剤の添加量が前記範囲にある場合、正極

活物質の充填量の低下を最小限に抑えつつ、球状オキシ水酸化ニッケルの自己分解反応を十分に抑制することが可能となる。つまり、電池容量を低下させることなく、オキシ水酸化ニッケルの自己分解反応を抑制することが可能となる。

電池特性のバランスおよび価格を考慮すると、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの合計量に占めるオキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの含有量は、それぞれ10～80重量%および20～90重量%であることが好ましい。また、特性バランスに優れた電池を得る観点からは、オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの含有率は、それぞれ30～60重量%および40～70重量%であることが好ましい。これは、以下の理由による。二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルとを比較した場合、単位重量あたりの容量(mAh/g)、ケース内への充填の容易さ、材料価格等の点では、二酸化マンガンの方が優れる。一方、放電電圧および強負荷放電特性の点では、オキシ水酸化ニッケルの方が優れる。

オキシ水酸化ニッケル粒子に含まれるニッケルの平均価数は、例えば、以下に示す、重量法(ジメチルグリオキシム法)と、オキシ水酸化ニッケル粒子の酸化還元滴定とにより、求めることができる。

以下に、具体的に説明する。

(1) 重量法(ジメチルグリオキシム法)などによる金属重量比率の測定

オキシ水酸化ニッケル粒子を、硝酸水溶液に加えて、加熱し、オキシ水酸化ニッケル粒子を溶解させる。

得られた溶液に、酒石酸水溶液とイオン交換水を加えて、その体積を調整し、その後、この溶液にアンモニア水および酢酸を加えて、溶液のpHを弱酸性(pH=4～6)に保つ。

このとき、この溶液は、測定誤差の原因となり得るイオンを含む場合がある。例えば、測定誤差の原因となり得るイオンがコバルトイオンである場合、臭素酸カリウムを加えて、コバルトイオンを3価の状態に酸化させる。これにより、コバルトイオンとジメチルグリオキシムとの錯体の形成を防止することが可能となる。

次に、この溶液を加熱攪拌しながら、ジメチルグリオキシムのエタノール溶液を添加し、ニッケルイオンをジメチルグリオキシム錯化合物として沈澱させる。

続いて、吸引濾過を行い、生成した沈殿物を捕集する。捕集した沈殿物を110℃雰囲気乾燥させ、この後、沈殿物の重量を測定する。

所定量のオキシ水酸化ニッケル粒子中に含まれるニッケル重量比率は、次式により算出される。

$$\text{ニッケル重量比率} = \{\text{沈殿物の重量 (g)} \times 0.2032\} / \{\text{オキシ水酸化ニッケル粒子の重量 (g)}\}$$

なお、含有量の少ないコバルト、亜鉛などの添加金属の含有量は、以下のようにして求められる。

まず、オキシ水酸化ニッケル粒子を硝酸溶液に溶解させる。得られた溶液をICP発光分析に供することにより、添加金属の含有量を精度良く求めることができる。

(2) 酸化還元滴定による平均ニッケル価数の測定

オキシ水酸化ニッケル粒子に、ヨウ化カリウムと硫酸を加え、十分に攪拌を続けて、オキシ水酸化ニッケル粒子を完全に溶解させる。この過程で、2価よりも価数の高いニッケルイオンは、ヨウ化カリウムをヨウ素に酸化するとともに、2価に還元される。

続いて、生成したヨウ素を、0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。このときの滴定量は、ニッケルイオンおよびコバル

トイオンが2価に還元されるまでに、ヨウ化物イオンから受け取った電子の量を反映している。つまり、この滴定量は、価数が2価よりも大きいニッケルおよびコバルトの量を反映している。

そこで、上記(1)で求めた金属重量比率の値を用い、オキシ水酸化ニッケル中のコバルトが3.5価であると仮定することにより、オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数が求められる。

以下、本発明を、実施例に基づいて詳しく説明する。

実施例 1

(オキシ水酸化ニッケル固溶体の作製)

硫酸ニッケルのアンモニア水溶液 (Ni^{2+} がアンミン錯体として存在する水溶液)、硫酸コバルトのアンモニア水溶液、硫酸亜鉛のアンモニア水溶液、ならびに水酸化ナトリウム水溶液を、攪拌翼を備えた反応槽にポンプで供給した。このとき、反応槽内の反応溶液が、所定のpHとなるように、各溶液の供給量を調節した。

反応槽内の反応溶液を攪拌翼で十分に攪拌して、球状水酸化ニッケル(β 型)粒子を析出させた。さらに攪拌を続けることにより、水酸化ニッケル粒子を成長させた。得られた球状水酸化ニッケルは、コバルトおよび亜鉛を、その結晶内に固溶していた。

次に、得られた粒子を、別の反応槽内に収容された水酸化ナトリウム水溶液に入れ、その中で加熱して硫酸根を除去した。この後、この粒子を水洗し、乾燥して、球状水酸化ニッケル固溶体粒子を得た。ここで、この固溶体粒子中に含まれるコバルトの量は、ニッケル、コバルトおよび亜鉛の金属元素の合計重量の1%となるようにした。また、亜鉛の量は、金属元素の合計重量の3%となるようにした。

得られた球状の水酸化ニッケル固溶体粒子の平均粒径を、レーザー回

折式粒度分布計を用いて測定した。その結果、固溶体粒子の体積基準の平均粒子径は $9 \mu\text{m}$ であった。また、固溶体粒子の BET 比表面積は、 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

このようにして作製した水酸化ニッケル固溶体粒子の結晶構造を、粉末 X 線回折法により測定した。ここで、測定条件は、以下の通りとした。

〔測定装置〕 (株) リガク製、粉末 X 線回折装置「RINT1400」

〔対陰極〕 Cu

〔フィルタ〕 Ni

〔管電圧〕 40 kV

〔管電流〕 100 mA

〔サンプリング角度〕 0.02°

〔走査速度〕 $3.0^\circ/\text{分}$

〔発散スリット〕 $1/2^\circ$

〔散乱スリット〕 $1/2^\circ$

得られた水酸化ニッケル固溶体粒子の (001) 面による回折ピークは、 $2\theta = 19^\circ$ 付近に観察された。この回折ピークの半値幅は、 0.55° であり、そのピーク高さは、上記の測定条件では、 5800 cps であった。また、結晶化度の目安となる半値幅に対するピーク高さの比 (〔ピーク高さ〕 / 〔半値幅〕) は 10540 であった。これらの値から、比較的結晶性の高い水酸化ニッケル固溶体を得られたことがわかった。

続いて、得られた球状水酸化ニッケル固溶体粒子を、化学酸化処理に供して、球状のオキシ水酸化ニッケルを得た。

まず、上記水酸化ニッケル固溶体粒子を、 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液中に投入した。次いで、酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムを含む水溶液 (有効塩素濃度: $5 \text{ 重量}\%$) を加えた。この混合物

を攪拌して、水酸化ニッケル固溶体粒子をオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子に変換した。このとき、酸化剤の添加量 x 、反応雰囲気温度 y 、および酸化処理時間（攪拌時間） z を表 1 に示すように変化させた。

なお、酸化剤の添加量は、水酸化ニッケルに含まれる全ニッケルの酸化数を理論上 1 つ増加させることができる量を 1 当量として、当量単位で表されている。

また、酸化処理時間（攪拌時間）は、最も短い処理時間（4 時間）を 1 として、実際の処理時間を、その倍数として表している。

得られた粒子を十分に水洗し、その後、60℃で真空乾燥して、球状のオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 1～27 を得た。これらの球状オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、約 10 μm であった。

表 1

| 試料番号 (オキシ水酸化ニッケル) | 酸化剤の添加量 x (当量) | 反応雰囲気温度 y (℃) | 酸化処理時間 z (規格化値) |
|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 40 | 1 |
| 2 | 1 | 40 | 1.5 |
| 3 | 1 | 40 | 2 |
| 4 | 1 | 50 | 1 |
| 5 | 1 | 50 | 1.5 |
| 6 | 1 | 50 | 2 |
| 7 | 1 | 60 | 1 |
| 8 | 1 | 60 | 1.5 |
| 9 | 1 | 60 | 2 |
| 10 | 1.2 | 40 | 1 |
| 11 | 1.2 | 40 | 1.5 |
| 12 | 1.2 | 40 | 2 |
| 13 | 1.2 | 50 | 1 |
| 14 | 1.2 | 50 | 1.5 |
| 15 | 1.2 | 50 | 2 |
| 16 | 1.2 | 60 | 1 |
| 17 | 1.2 | 60 | 1.5 |
| 18 | 1.2 | 60 | 2 |
| 19 | 1.4 | 40 | 1 |
| 20 | 1.4 | 40 | 1.5 |
| 21 | 1.4 | 40 | 2 |
| 22 | 1.4 | 50 | 1 |
| 23 | 1.4 | 50 | 1.5 |
| 24 | 1.4 | 50 | 2 |
| 25 | 1.4 | 60 | 1 |
| 26 | 1.4 | 60 | 1.5 |
| 27 | 1.4 | 60 | 2 |

次に、得られた球状のオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 1 ～ 27 の結晶構造を確認するため、上記水酸化ニッケル固溶体粒子の測定条件と同

じ条件で、粉末X線回折測定を行った。

一例として、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子2の回折プロファイルを図2に示す。

β 型水酸化ニッケルと同様に、 $2\theta = 19^\circ$ 付近に(001)面(c軸に垂直な結晶面)由来の強いピークが観察された。

また、 β 型水酸化ニッケルのX線回折プロファイルにおいて、a軸方向のイオン周期配列に関係する結晶面((100)面と(101)面)による回折ピークが、 $2\theta = 30 \sim 40^\circ$ の領域に現れることが知られている。しかしながら、このピークは、水酸化ニッケルの酸化に伴いブロードになる。図2の回折プロファイルにおいては、このピークは明確に把握できなかった。

従って、得られたオキシ水酸化ニッケルは、基本的には、層間伸長のない β 型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造を有する。

次に、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子2の回折プロファイル(A)およびオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子26の回折プロファイル(B)の低角度領域の拡大図を、図3に示す。

酸化条件の相違により、オキシ水酸化ニッケルの(001)面の回折ピークの半値幅、およびそのピーク高さが変化した。固溶体粒子26では、固溶体粒子2と比較して、(001)面による回折ピークのピーク半値幅が増加し、ピーク強度が低下していた。この結果より、固溶体粒子26は、固溶体粒子2よりも、その結晶性が低下していることがわかった。

また、結晶性が低下した固溶体粒子26においては、 $2\theta = 10^\circ$ 付近に、不活性 γ 型オキシ水酸化ニッケルに由来すると思われる回折ピークが現れ、そのピーク強度が増加する傾向にあった。なお、不活性 γ 型オキシ水酸化ニッケルとは、通常の γ 型構造である場合の層間隔以上に、

その層間隔が大きく伸長したものをいう。

上記オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 1 ～ 27 の粉末 X 線回折測定によって得られた、(0 0 1) 面による回折ピークの半値幅、(0 0 1) 面による回折ピークのピーク高さ、および結晶化度の目安となる半値幅に対するピーク高さの比（[ピーク高さ] / [半値幅]）を、表 2 に示す。

また、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子 1 ～ 27 に含まれるニッケルの平均価数を、上記のようにして求めた。

このようにして得られた結果も表 2 に示す。

表 2

| 試料番号 (オキシ水酸化ニッケル) | 半値幅 (° / 2 θ) | ピーク高さ (c p s) | [ピーク高さ] /[半値幅] | ニッケルの 平均価数 |
|----------------------|--------------------------|------------------|-------------------|---------------|
| 1 | 0.59 | 5770 | 9780 | 2.95 |
| 2 | 0.55 | 6110 | 11109 | 2.98 |
| 3 | 0.51 | 6520 | 12784 | 3.04 |
| 4 | 0.65 | 4510 | 6938 | 2.99 |
| 5 | 0.62 | 5040 | 8129 | 3.02 |
| 6 | 0.59 | 5620 | 9525 | 3.05 |
| 7 | 0.64 | 4650 | 7266 | 3.01 |
| 8 | 0.63 | 4820 | 7651 | 3.03 |
| 9 | 0.61 | 5120 | 8393 | 3.05 |
| 10 | 0.62 | 4860 | 7839 | 2.97 |
| 11 | 0.57 | 5830 | 10228 | 2.99 |
| 12 | 0.52 | 6260 | 12038 | 3.05 |
| 13 | 0.65 | 4400 | 6769 | 3.02 |
| 14 | 0.61 | 5020 | 8230 | 3.04 |
| 15 | 0.57 | 5460 | 9579 | 3.05 |
| 16 | 0.69 | 4120 | 5971 | 3.03 |
| 17 | 0.66 | 4350 | 6591 | 3.03 |
| 18 | 0.64 | 4560 | 7125 | 3.04 |
| 19 | 0.64 | 4670 | 7297 | 2.99 |
| 20 | 0.61 | 4920 | 8066 | 3.01 |
| 21 | 0.54 | 5950 | 11019 | 3.05 |
| 22 | 0.64 | 4310 | 6734 | 3.02 |
| 23 | 0.63 | 4560 | 7238 | 3.04 |
| 24 | 0.58 | 5560 | 9586 | 3.05 |
| 25 | 0.66 | 4250 | 6439 | 3.01 |
| 26 | 0.65 | 4310 | 6631 | 3.03 |
| 27 | 0.63 | 4600 | 7302 | 3.04 |

酸化剤の添加量 x および反応雰囲気温度 y が同一の場合、酸化処理時間 z の増加に伴って、ニッケルの平均価数は増大した。また、酸化処理

時間 z の増加とともに、(001) 面による回折ピークの半値幅が減少し、そのピーク高さが増加した。つまり、その結晶性が向上することがわかった。

酸化剤による水酸化ニッケルの化学酸化において、初期の水酸化ニッケルからのプロトンおよび電子の引き抜き過程では、水酸化ニッケルの結晶子の破壊または微細化を伴う。ニッケルの化学酸化が進行して、ニッケルの平均価数が3価付近になると、ニッケルがオキシ水酸化ニッケルの結晶の c 軸方向において再配列して、オキシ水酸化ニッケルの結晶性が向上することを示唆している。

一方、酸化剤の添加量 x が1.2～1.4当量と多く、反応雰囲気温度 y が50～60℃と高い場合には、得られるオキシ水酸化ニッケルの結晶性が総じて低下する傾向にあった。これは、酸化反応の初期において、水酸化ニッケルからのプロトンまたは電子の引き抜き反応が非常に激しく起こり、結晶子の微細化が過多になったものと推察される。なお、このように結晶性が低下したオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子では、前記不活性 γ 種の生成比率が高くなる傾向が認められた。

次に、このようなオキシ水酸化ニッケル1～27を正極活物質として含むアルカリ電池を、以下のようにして作製した。

(正極の作製)

得られたオキシ水酸化ニッケル固溶体粒子、二酸化マンガンを、および黒鉛を、重量比で50:50:5の割合で配合した。さらに、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子100重量部あたり5重量部の酸化亜鉛を添加した。次に、電解液を、正極活物質(オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子と二酸化マンガンの合計)100重量部あたり、1重量部を添加して、混合物を得た。この混合物を、ミキサーで攪拌して、所定の粒度を有する粒状物を得た。得られた粒状物を中空円筒形に加圧成型して、正極合

剤 1 ～ 2 7 を得た。

(負極の作製)

ゲル化剤であるポリアクリル酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質である亜鉛粉末を、重量比で、2.5 : 100 : 200 の割合で混合して、ゲル状負極を作製した。アルカリ電解液としては、40 重量 % の水酸化カリウム水溶液を用いた。

(アルカリ電池の作製)

上記のようにして得られた正極合剤およびゲル状負極を用いて、図 1 に示されるような単 3 サイズのアルカリ電池を作製した。

正極ケースとしては、ニッケルメッキされた鋼板からなるものを用いた。この正極ケースの内部には、黒鉛塗装膜を形成しておいた。

この正極ケースの内部に、上記正極合剤を複数個挿入し、その後、この正極合剤を再度加圧することにより、正極ケースの内面に密着させた。

次に、この正極合剤の内側に、セパレータおよび絶縁キャップを挿入した。この後、電池ケース内に電解液（40 重量 % の水酸化カリウム水溶液）を注液して、セパレータと正極合剤を湿潤させた。

電解液の注液後、セパレータの内側に、上記ゲル状負極を充填した。この後、封口体と底板とが一体化された負極集電体を、ゲル状負極に挿入した。正極ケースの開口端部を、封口板を介して、底板にかしめつけて、正極ケースの開口部を封口した。最後に、正極ケースの外表面を外装ラベルで被覆して、電池を完成させた。

得られた電池を、それぞれ、電池 1 ～ 2 1 とした。なお、電池 2、3、11、12 および 21 は、本実施例の電池である。また、上記以外の電池は、比較電池である。

(評価)

作製したアルカリ電池を、それぞれ、20℃で、1W の定電力で連続

放電させた。このとき、電池電圧が、0.9 Vの終止電圧になるまでの放電時間を測定した。得られた結果を、表3に示す。なお、表3においては、電池2の放電時間を100として、他の電池の放電時間を規格化している。

表 3

| 試料番号 (オキシ水酸 化ニッケル) | | 放電時間 (規格化値) |
|--------------------------|---------|----------------|
| 1 | 比較電池 1 | 91 |
| 2 | 電池 2 | 100 |
| 3 | 電池 3 | 101 |
| 4 | 比較電池 4 | 92 |
| 5 | 比較電池 5 | 92 |
| 6 | 比較電池 6 | 93 |
| 7 | 比較電池 7 | 91 |
| 8 | 比較電池 8 | 92 |
| 9 | 比較電池 9 | 92 |
| 10 | 比較電池 10 | 90 |
| 11 | 電池 11 | 100 |
| 12 | 電池 12 | 102 |
| 13 | 比較電池 13 | 91 |
| 14 | 比較電池 14 | 92 |
| 15 | 比較電池 15 | 92 |
| 16 | 比較電池 16 | 90 |
| 17 | 比較電池 17 | 89 |
| 18 | 比較電池 18 | 90 |
| 19 | 比較電池 19 | 91 |
| 20 | 比較電池 20 | 93 |
| 21 | 電池 21 | 102 |
| 22 | 比較電池 22 | 92 |
| 23 | 比較電池 23 | 92 |
| 24 | 比較電池 24 | 93 |
| 25 | 比較電池 25 | 90 |
| 26 | 比較電池 26 | 92 |
| 27 | 比較電池 27 | 91 |

表 3 から、電池 2、3、11、12 および 21 が、比較電池よりも長い放電時間を維持していることがわかる。これらの電池に含まれるオキ

シ水酸化ニッケルは、比較電池に含まれるオキシ水酸化ニッケルと比較して、その結晶性が比較的高く維持されている。このような結晶性が高いオキシ水酸化ニッケルにおいては、放電時のニッケルの還元反応が円滑に進行する。このため、強負荷放電においても、その電気容量が最大限に高められていると考えられる。

また、電池 2、3、11、12 および 21 の中でも、ニッケルの平均価数が 3 以上であるオキシ水酸化ニッケルを含む電池 3、12 および 21 においては、その放電時間が、他の電池より長くなっている。このため、オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子に含まれるニッケルの平均価数は、3 以上であることが好ましい。

なお、上記実施例では、コバルトおよび亜鉛をその結晶内に固溶した球状オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子を用いた。これ以外にも、

(001) 面による回折ピークの半値幅、前記半値幅に対する

(001) 面による回折ピークのピーク高さ、ならびにニッケルの平均価数が上記の範囲内にある球状オキシ水酸化ニッケルであれば、同様の効果を得ることができる。

また、このような結晶性の高い球状オキシ水酸化ニッケルの製法に関して、本実施例中に示した方法に限定されるものではない。

また、このような球状オキシ水酸化ニッケルは、平均価数が 3.0 よりも大きいコバルトを含むコバルト酸化物（例えば、 γ -オキシ水酸化コバルト等の導電性の高いコバルト酸化物）を担持してもよい。これにより、オキシ水酸化ニッケルからの電子の集電性をより一層高めて、さらなる高エネルギー密度化を図ることが可能である。

正極合剤を作製するときに、球状オキシ水酸化ニッケル固溶体粒子と二酸化マンガンと黒鉛との配合比率を 50 : 50 : 5 としたが、この比率に限定されるものではない。

さらに、上記実施例では、保存特性改善の観点から正極合剤に、球状オキシ水酸化ニッケル 100 重量あたり、5 重量部の酸化亜鉛を添加した。酸化亜鉛のような亜鉛酸化物の代わりに、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物またはチタン酸化物のいずれかを用いてもよい。また、その添加量は、球状オキシ水酸化ニッケル 100 重量部あたり、0.1 ~ 10 重量部の範囲にあることが好ましい。

産業上の利用の可能性

本発明により、強負荷放電特性に優れ、かつ高エネルギー密度化されたアルカリ電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極活物質からなる正極、
負極活物質からなる負極、
前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータ、ならびに
電解液
からなるアルカリ電池であって、
前記正極活物質は、 β 型構造の結晶からなる球状オキシ水酸化ニッケルからなり、
前記球状オキシ水酸化ニッケルのCuをターゲットとする粉末X線回折プロファイルにおいて、(0 0 1)面による回折ピークPの半値幅Wが、
 0.6° 以下であり、
前記半値幅Wに対する前記ピークPの高さHの比： H/W
が、10000以上であり、
前記球状オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数が、
2.95以上であるアルカリ電池。
2. 前記球状オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数が、
3以上である請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。
3. 前記球状オキシ水酸化ニッケルが、コバルト酸化物を担持しており、前記コバルト酸化物に含まれるコバルトの平均価数が3よりも大きい請求の範囲第1項記載のアルカリ電池。
4. 前記球状オキシ水酸化ニッケルに担持される前記コバルト酸化物の量が、前記球状オキシ水酸化ニッケル100重量部あたり

0. 5 ～ 15 重量部である請求の範囲第 3 項記載のアルカリ電池。

5. 前記正極が、亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物、およびチタン酸化物よりなる群から選択される少なくとも 1 種を添加剤としてさらに含有する請求の範囲第 1 項記載のアルカリ電池。

6. 前記正極が、前記球状オキシ水酸化ニッケル 100 重量部あたり 0.1 ～ 10 重量部の前記添加剤を含む請求の範囲第 5 項記載のアルカリ電池。

FIG. 1

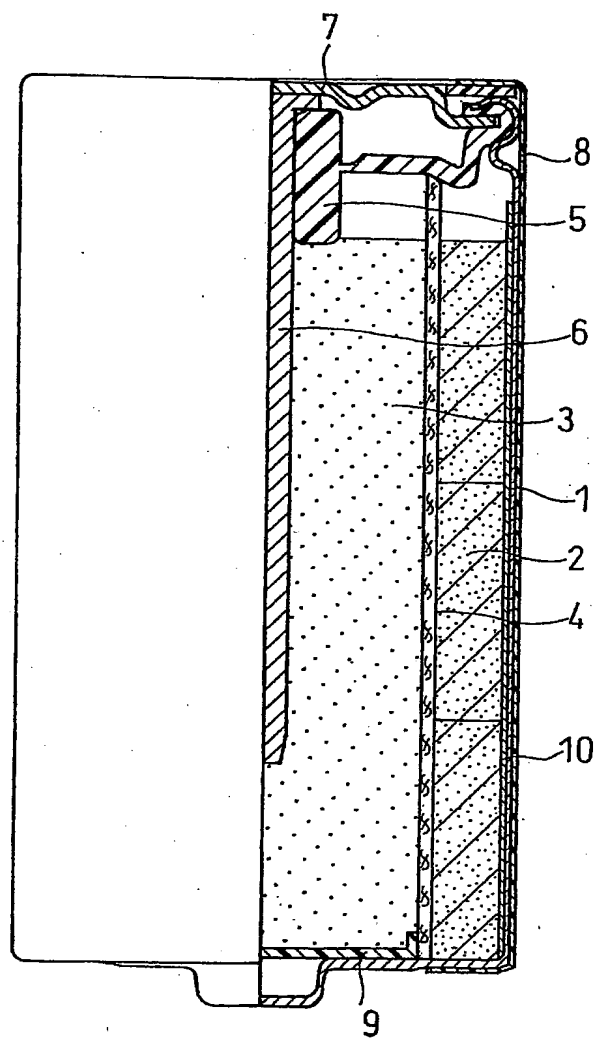


FIG. 2

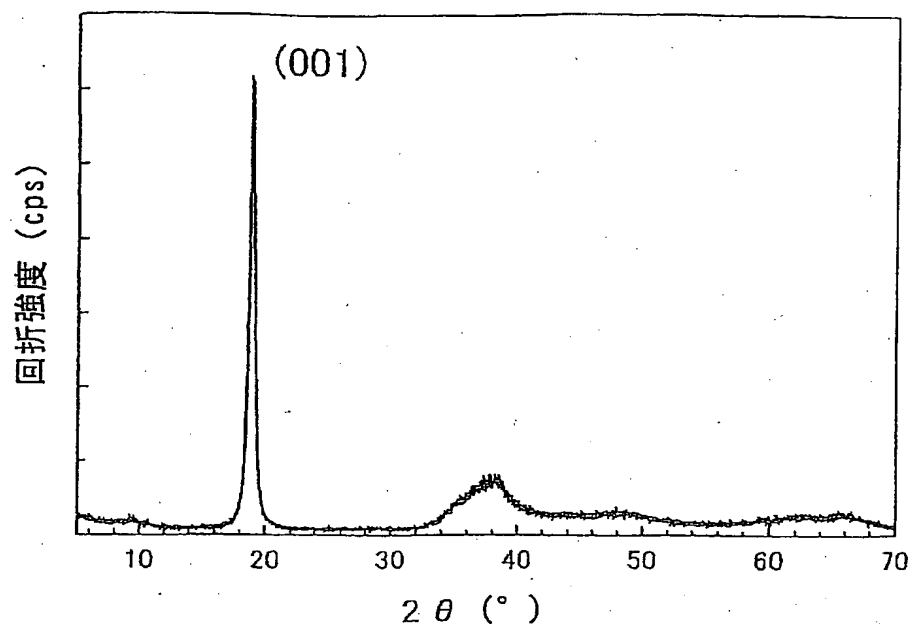
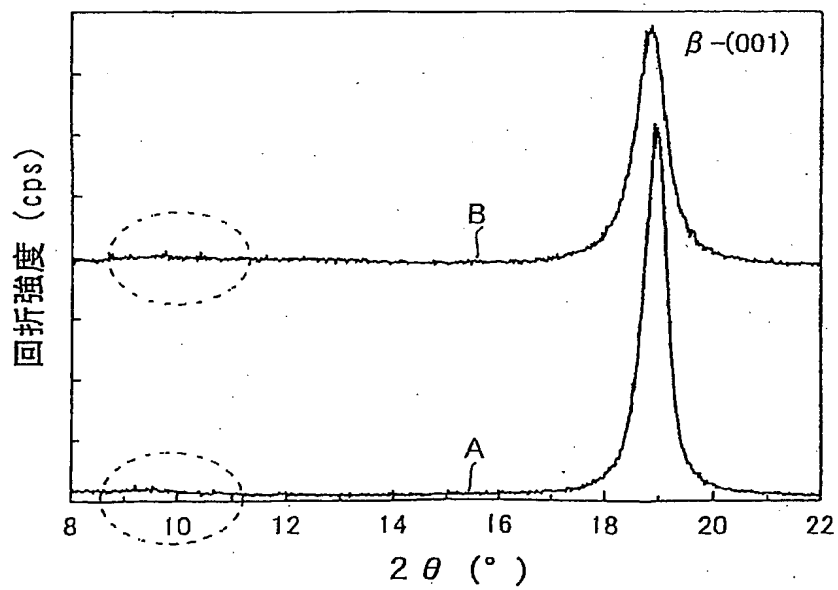


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/52, H01M4/62, H01M4/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/52, H01M4/62, H01M4/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | JP 11-246226 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99), Full text (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 2001-15106 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text & WO 00/21151 A1 & EP 1121723 A & US 6566009 B | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August, 2004 (10.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 2002/41422 A1 (Toshiba Battery Co., Ltd.), 23 May, 2002 (23.05.02), Full text (Family: none) | 1-6 |
| A | WO 2002/69420 A1 (FDK Kabushiki Kaisha), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text (Family: none) | 1-6 |